

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-154876

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

---

(51)Int.Cl.

C04B 35/565  
B01D 39/20  
B01D 53/86  
B01J 35/04  
B28B 3/20  
F01N 3/28

---

(21)Application number : 2000-350847

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 17.11.2000

(72)Inventor : ICHIKAWA SHUICHI  
TOMITA TAKAHIRO  
KAWASAKI SHINJI  
SAKAI HIROAKI

---

(54) HONEYCOMB STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a honeycomb structure which can be inexpensively produced at a relatively low firing temperature although it contains fire resistant particles such as silicon carbide particles, has high strength and high resistance to thermal impact and can be suitably used as a filter for cleaning an exhaust gas from an automobile or a catalyst carrier, or the like, even under a high SV condition after being subjected to seal treatment or the like.

SOLUTION: The honeycomb structure has a plurality of passage holes, each being partitioned by a partition wall formed from a silicon carbide porous body and perforating in the axis direction. The strength and Young's modulus of the silicon carbide porous body satisfy following relation: strength (MPa)/ Young's modulus (GPa)  $\geq 1.1$ .

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A honeycomb structured body which is a honeycomb structured body which has a circulating hole of a large number penetrated to shaft orientations divided by a septum which consists of a nature porous body of silicon carbide, and is characterized by intensity and Young's modulus of said nature porous body of silicon carbide filling the following relations.  
[Equation 1]Intensity (MPa) / Young's modulus (GPa)  $\geq 1.1$  [Claim 2]The honeycomb structured body according to claim 1 with which intensity and Young's modulus of said nature porous body of silicon carbide fill the following relations.

[Equation 2]

Intensity (MPa) / Young's modulus (GPa)  $\geq 1.25$  [Claim 3]The honeycomb structured body according to claim 1 with which intensity and Young's modulus of said nature porous body of silicon carbide fill the following relations.

[Equation 3]

Intensity (MPa) / Young's modulus (GPa)  $\geq 1.3$  [Claim 4]The honeycomb structured body comprising according to any one of claims 1 to 3:

Silicon carbide particles from which a nature porous body of silicon carbide serves as aggregate.

Metal silicon used as binding material.

[Claim 5]To silicon carbide particle raw materials, add metal silicon and an organic binder, and a plastic matter produced by mixing and kneading is fabricated to honeycomb shape, In a manufacturing method of a honeycomb structured body which carries out actual calcination after carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing an organic binder in this Plastic solid, A manufacturing method of a honeycomb structured body with which an addition of said metal silicon is characterized by being 15 to 40% of the weight of a

range to the total quantity of said silicon carbide particle raw materials and metal silicon.  
[Claim 6]A manufacturing method of the honeycomb structured body according to claim 5 which carries out said this calcination in a 1400-1600 \*\* temperature requirement.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a honeycomb structured body used for a filter, catalyst support, etc. for automobile exhaust purification, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porous honeycomb structured body is widely used as catalyst support for supporting the catalyst component which purifies the toxic substance in the filter for carrying out catching removal of the particulate matter contained in dust-containing fluid like diesel-power-plant exhaust gas, or exhaust gas. Using fireproof particles like silicon carbide (SiC) particles as a component of such a honeycomb structured body is known.

[0003] As a concrete pertinent art, for example to JP,6-182228,A. Silicon carbide powder which has predetermined specific surface area and impurity content is used as a starting material, and the nature catalyst support of porous silicon carbide of the honeycomb structure acquired by calcinating this after shaping and desiccation in desired shape in a 1600-2200 \*\* temperature requirement is indicated.

[0004] On the other hand, a vitrification raw material is added to the refractory composition which contains an easy-oxidizability raw material or an easy-oxidizability raw material in JP,61-26550,A, The manufacturing method of the vitrification raw material content refractories mixing, kneading and fabricating and carrying out nakedness calcination of the fabricated Plastic solid within the furnace of a non-oxidizing atmosphere with binding material to silicon carbide powder at JP,8-165171,A An organic binder, The silicon carbide Plastic solid which adds and fabricates the inorganic binder of an argillite system, textile glass yarn, and a silicic acid lithium system is indicated, respectively.

[0005] To said JP,6-182228,A. After adding and fabricating binding material, such as

glassiness flux or argillaceous, to the silicon carbide particles used as aggregate as a manufacturing method of the conventional nature sintered compact of porous silicon carbide, the method of burning, hardening and manufacturing the Plastic solid at the temperature which said binding material fuses is also introduced.

[0006]To JP,61-13845,B and JP,61-13846,B. Silica sand, a pottery grinding thing, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, The fireproof particles by which the particle size regulation was carried out to the prescribed particle size which consists of metallic oxides, such as ZrO<sub>2</sub>, silicon carbide, a nitride, boride, or other fireproof materials, The suitable fireproof particle pitch diameter, fireproof particle particle size distribution, tube-like object porosity, a tube-like object average pore size, tube-like object pore volume, tube-like object septum thickness, etc. are indicated about the high-temperature-service ceramic filter formed in the porous cylinder-like-object-with-base-like object with fireproof binding material, such as water glass, fritto, and a cover coat.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Although a silicon carbide ingredient evaporates from a silicon carbide particle surface, a neck part grows and an integrated state is acquired by this condensing to the contact portion (neck part) between particles in the sintering gestalt (necking) by the recrystallization reaction of the silicon carbide powder itself shown in said JP,6-182228,A, In order for this to have to cause a high cost since very high calcination temperature is required, and to evaporate silicon carbide and to have to carry out high temperature firing of the material with a high coefficient of thermal expansion, there was a problem that the calcination yield fell.

[0008]While it is possible to obtain the porous body of high intensity according to the aforementioned method, it will originate in the physical property of the silicon carbide which is material, and the porous body which shows a numerical value with high Young's modulus will be obtained.

[0009]Generally, a heat-resistant impact fracture coefficient of resistance (R) is shown by the following formula (1). Here, as for disruptive strength and nu, Young's modulus and alpha of a Poisson's ratio and E are [ S ] coefficients of thermal expansion. nu and alpha are numerical values peculiar to material, and if it is the same material, while most change is values which are not accepted, they is numerical values sharply changed by the porosity of the material, a microstructure organization, etc. about S and E.

$$R=S(1-\nu)/E\alpha \text{ -- (1)}$$

[0010]As the above-mentioned formula (1) is shown, thermal shock resistance is proportional to intensity, but. In the manufacturing method of the sintered compact shown in JP,6-182228,A since it is in inverse proportion to Young's modulus, there was a problem that the sintered compact which has sufficient thermal shock resistance could not be manufactured even if it is

high intensity, since the value of Young's modulus becomes high.

[0011]On the other hand, the technique of combining coal-for-coke-making-ized silicon powder by glassiness shown in JP,61-26550,A or JP,6-182228,A, Although it is low and ends with 1000-1400 \*\* as calcination temperature, For example, in using as a material of the diesel particulate filter (DPF) for removing the particulate contained in the exhaust gas discharged from a diesel power plant in the sintered compact produced by this technique, When it was going to burn the particulate which the collection was carried out to the filter and deposited for filter regeneration, since thermal conductivity was small, there was a problem that local generation of heat arose.

[0012]Although the filter shown in JP,61-13845,B and JP,61-13846,B was porosity, septa are 5-20 mm and a thick cylinder-like-object-with-base-like object, and it was not able to be applied under a high SV (space velocity) condition like the filter for automobile exhaust purification.

[0013]The purpose of this invention is as follows.

Though it is made in view of such a conventional situation and fireproof particles like silicon carbide particles are included, it can manufacture cheaply with comparatively low calcination temperature.

It has high intensity and thermal shock resistance, and provide the honeycomb structured body which can be conveniently used also under high SV conditions as the filter for automobile exhaust purification, or catalyst support by processing of \*\*\*\*\* etc., and its manufacturing method.

[0014]

[Means for Solving the Problem]That is, according to this invention, it is a honeycomb structured body which has a circulating hole of a large number penetrated to shaft orientations divided by a septum which consists of a nature porous body of silicon carbide, and a honeycomb structured body, wherein intensity and Young's modulus of said nature porous body of silicon carbide fill the following relations is provided.

[Equation 4]Intensity (MPa) / Young's modulus (GPa)  $\geq 1.1$  [0015]In this invention, it is preferred that the intensity and Young's modulus of said nature porous body of silicon carbide fill the following relations.

[Equation 5]

Intensity (MPa) / Young's modulus (GPa)  $\geq 1.25$  [0016]In this invention, it is preferred that the intensity and Young's modulus of said nature porous body of silicon carbide fill the following relations. In this invention, it is preferred that the nature porous body of silicon carbide contains the silicon carbide particles used as aggregate and metal silicon used as binding material.

[Equation 6]Intensity (MPa) / Young's modulus (GPa)  $\geq 1.3$  [0017]On the other hand, according to this invention, add metal silicon and an organic binder to silicon carbide particle

raw materials, and the plastic matter produced by mixing and kneading is fabricated to honeycomb shape, In the manufacturing method of the honeycomb structured body which carries out actual calcination after carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in this Plastic solid, The manufacturing method of a honeycomb structured body with which the addition of said metal silicon is characterized by being 15 to 40% of the weight of a range to the total quantity of said silicon carbide particle raw materials and metal silicon is provided.

[0018]In this invention, it is preferred to carry out this calcination in a 1400-1600 \*\* temperature requirement.

[0019]

[Embodiment of the Invention]The honeycomb structured body of this invention is constituted by the nature porous body of silicon carbide, and it is set up and produced so that the intensity and Young's modulus of the nature porous body of silicon carbide may fill the following relations.

[Equation 7]Intensity (MPa) / Young's modulus (GPa)  $\geq 1.1$  [0020]As mentioned above, thermal shock resistance is important in order that holding down the value of Young's modulus as compared with a strong value since it is in inverse proportion to the value of Young's modulus may improve the thermal shock resistance of a honeycomb structured body. When the above-mentioned numerical value is less than 1.1, thermal shock resistance is low and for example, this material, When it uses as a diesel particulate filter (DPF) for removing the particulate contained in the exhaust gas discharged from a diesel power plant, If it is going to burn the particulate which the collection was carried out to the filter and deposited for filter regeneration, since there is a possibility of damaging depending on the case, according to the rapid temperature gradient produced in a filter, it is not desirable. In the honeycomb structured body concerning this invention, since the ratio of the intensity and Young's modulus which are the property values of the nature porous body of silicon carbide which constitutes it is set as the relation of the above-mentioned formula, the outstanding thermal shock resistance is shown.

[0021]If it sets up so that the intensity and Young's modulus of the nature porous body of silicon carbide may fill the following relations, since still better thermal shock resistance is obtained, it is desirable.

[Equation 8]

Intensity (MPa) / Young's modulus (GPa)  $\geq 1.25$  [0022]If it sets up so that the intensity and Young's modulus of the nature porous body of silicon carbide may fill the following relations, especially since sufficient thermal shock resistance is obtained, it is desirable.

[Equation 9]Intensity (MPa) / Young's modulus (GPa)  $\geq 1.3$  [0023]When using the honeycomb structured body concerned as DPF etc. is assumed, the intensity of the nature porous body of

silicon carbide and the relation of Young's modulus can be satisfactorily used, if it sets up fill a following formula in general.

[Equation 10]

Intensity (MPa) / Young's modulus (GPa)  $\leq 4.0$  [0024] When the numerical value in the above-mentioned formula exceeds 4.0, from a viewpoint of thermal shock resistance, it is desirable, but. Since distortion may arise, distortion becomes large gradually in the process used over the long period of time and it may result at breakage depending on the case into the honeycomb structured body constituted according to Young's modulus being low by the nature porous body of silicon carbide concerned, it is not desirable.

[0025] As for the honeycomb structured body of this invention, it is preferred that metal silicon is included as a binding material for the nature porous body of silicon carbide which constitutes this to combine these silicon carbide particles with the silicon carbide particles used as aggregate. It can be made to be able to sinter at a comparatively low sintering temperature by this at the time of that manufacture, and can be considered as the honeycomb structured body which has the thermal shock resistance which was excellent without calcinating at a very high temperature as shown in JP,6-182227,A. Therefore, it is possible to raise the yield, while holding down a manufacturing cost.

[0026] Since it has high thermal conductivity as compared with the conventional structure which used glassiness for combination of fireproof particles by having used metal silicon for combination of silicon carbide particles, For example, when it is used for DPF, even if it burns a particulate deposited for filter regeneration, local generation of heat which damages a filter does not arise. Since this invention is not a cylinder-like-object-with-base-like object of a thick wall as shown in JP,61-13845,B or JP,61-13846,B but a porous honeycomb structured body, it can be used under high SV conditions as a filter, catalyst support, etc. for automobile exhaust purification.

[0027] Next, a manufacturing method of a honeycomb structured body of this invention is explained. In manufacturing a honeycomb structured body of this invention, first, metal silicon and an organic binder are added to fireproof particle raw materials, it mixes and kneads with a conventional method, and a plastic matter for shaping is obtained.

[0028] Here, as fireproof particles which use a honeycomb structured body to manufacture in this invention supposing using for DPF etc. which are often exposed to an elevated temperature at the time of combustion treatment of an accumulation particulate, silicon carbide particles are used from viewpoints of heat resistance etc. As a kind of suitable fireproof particles for use, by oxide stock, in addition, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>. SiC can be mentioned by <sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a carbide system, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, other mullites, etc. can be mentioned in a nitride system. Although a case containing a small amount of impurities, such as Fe, aluminum, and Ca, is among raw materials used for fireproof particles and metal silicon



including silicon carbide, it may be used as it is and what performed and refined chemical processing of medicine washing etc. may be used.

[0029]intensity and Young's modulus -- the above -- in order to obtain a nature porous body of silicon carbide which is a desirable ratio, a technique using material with small Young's modulus as a binding material can be mentioned, for example like metal. Metal silicon especially used in a honeycomb structured body of this invention and a manufacturing method for the same is the binding material which was excellent in view of heat resistance, corrosion resistance, an ease of handling, etc. However, since a ratio of above-mentioned intensity and Young's modulus has a microstructure organization of a nature porous body of silicon carbide, and strong correlation, metal silicon should not just necessarily only be used for it, and it needs to optimize a microstructure organization decided from particle diameter of material, a presentation, calcination temperature, etc.

[0030]Here, metal silicon melts during calcination, wets the surface of silicon carbide particles, and bears a role which combines particles. Although a suitable addition of metal silicon in a manufacturing method of a honeycomb structured body of this invention changes also with particle diameter and shape of silicon carbide particles, It is required to carry out to the total quantity of silicon carbide particles and metal silicon 15 to 40% of the weight of within the limits, it is preferred to carry out 15 to 35% of the weight of within the limits, and it is still more preferred to carry out 18 to 32% of the weight of within the limits. When an addition of metal silicon is less than 15 % of the weight, since an effect of Young's modulus reduction by using metal silicon stops fully showing up, it is not desirable. When exceeding 40 % of the weight, since a value of Young's modulus becomes large by eburnation of an organization, it is not desirable.

[0031]An obtained plastic matter is fabricated to desired honeycomb shape by an extrusion method etc. Subsequently, this calcination is performed after removing an organic binder which carries out temporary quenching of the acquired Plastic solid, and is contained in a Plastic solid (degassing). As for temporary quenching, it is preferred to carry out at a temperature lower than temperature which metal silicon fuses. It may once hold at a predetermined temperature of about 150-700 \*\*, and to below 50 \*\* / hr, a heating rate may be made late and, specifically, temporary quenching may be carried out in a prescribed temperature region.

[0032]When maintenance or maintenance by two or more temperature levels of only one temperature level may be sufficient and also it holds by two or more temperature levels with a kind and quantity of an organic binder which were used, retention time may be mutually made the same, or it may be made to differ about a technique once held at a predetermined temperature. Between a certain 1 temperature-province regions may be similarly made late about the technique of making a heating rate late, it may be made late among the two or more

division, and also in between the two or more division, speed may be mutually changed also as the same.

[0033]Although an oxidizing atmosphere may be sufficient about atmosphere of temporary quenching, when many organic binders are contained in a Plastic solid, In order that it etc. may burn violently with oxygen and may make Plastic solid temperature rise rapidly during temporary quenching, it is also a desirable technique by carrying out by inert atmospheres, such as  $N_2$  and Ar, to control an abnormal temperature rise of a Plastic solid. Control of this abnormal temperature rise is important control when a raw material with a large (weak to a thermal shock) coefficient of thermal expansion is used. It is preferred to carry out temporary quenching of the organic binder in said inert atmosphere, when it adds more than 20 % of the weight (outside \*\*), for example to the main raw material. Also when fireproof particles are what is anxious about oxidation in an elevated temperature besides SiC particles, it is preferred to control oxidation of a Plastic solid by performing temporary quenching according to the above inert atmospheres above temperature from which oxidation begins at least.

[0034]A same or separate furnace may perform temporary quenching and this calcination following it as a separated process, and they are good also as a continuous process in the same furnace. When carrying out temporary quenching and this calcination in a different atmosphere, the former is a desirable technique, and from standpoints, such as operating cost of the total firing time and a furnace, the latter technique is also preferred.

[0035]Metal silicon needs to become soft in order for fireproof particles to obtain an organization combined with metal silicon. In a manufacturing method of a honeycomb structured body concerning this invention, it is preferred that an operation temperature requirement of this calcination is 1400-1600 \*\*. Although optimal calcination temperature is determined from a microstructure or weighted solidity, it is still more preferred that it is 1450-1600 \*\*, and it is preferred that it is especially 1450-1550 \*\*. When operation temperature of this calcination is less than 1400 \*\*, since the melting point of metal silicon is 1410 \*\* and it cannot be made into porous structure, it is not preferred. Since an effect of Young's modulus reduction by a microstructure organization changing at temperature over 1600 \*\*, and using metal silicon stops fully showing up, it is not desirable.

[0036]In order to combine a manufacturing method using recrystallizing method shown in aforementioned JP,6-182228,A by silicon carbide particles, a sintered compact of high thermal conductivity is obtained, but. Calcination temperature higher than a manufacturing method of this invention since it sinters by an evaporation condensation mechanism in which it stated previously, in order to evaporate silicon carbide is needed, and in order to obtain a practically usable silicon carbide sintered compact, it is usually necessary to calcinate not less than at least 1800 \*\* at a not less than 2000 \*\* elevated temperature.

[0037>About atmosphere of this calcination, choosing according to a kind of fireproof particles

is preferred. Since silicon carbide particles are used as fireproof particles in this invention, we are anxious about oxidation in an elevated temperature. Therefore, in a temperature region beyond temperature from which oxidation begins at least, it is preferred to consider it as non-oxidizing atmospheres, such as  $N_2$  and Ar.

[0038]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still in detail based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0039] (Examples 1 and 2) The SiC raw material powder which has mean particle diameter as shown in Table 1, Metal Si powder with a mean particle diameter of 4 micrometers was blended so that it might become the presentation shown in the table, and to this powder 100 weight section, methyl cellulose 6 weight section, surface-active agent 2.5 weight section, and water 24 weight section were added as an organic binder, it mixed and kneaded uniformly, and the plastic matter for shaping was obtained. The obtained plastic matter was fabricated with the extruding press machine to the outer diameter of 45 mm, 120 mm in length, septum 0.43 mm in thickness, and the honeycomb shape of the cell density 100 cell / square inch (16 cells /  $cm^2$ ). Calcination of 2 hours was performed with the calcination temperature which shows this honeycomb Plastic solid in Table 1 in a non-oxidizing atmosphere after performing temporary quenching for degreasing at 550 \*\* in an oxidizing atmosphere for 3 hours, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by porosity (examples 1 and 2). The specimen was cut down from each of this sintered compact, and an average pore size and porosity were measured with the mercury porosimeter. Using the material testing machine, intensity was carried out by a four-point bending test, Young's modulus was measured and computed from the relation between load and the amount of displacement by the static-modulus examining method, and the result was shown in Table 1. When the crystal phase was identified in the X diffraction, consisting of SiC and Si was checked.

[0040] (Comparative example 1) The silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by porosity on condition of the recrystallizing method shown in the same operation as said Examples 1 and 2, and Table 1 except not using metal Si powder as raw material (comparative example 1). Each property value was measured and computed by the same, same operation as said Examples 1 and 2, and the result was shown in Table 1. When the crystal phase was identified in the X diffraction, consisting only of SiC(s) was checked.

[0041]

[Table 1]

	プロセス	SiC粒徑 ( $\mu m$ )	組成 Si / SiC 比 (wt %)	焼成温度 ( $^{\circ}C$ )	平均細孔径 ( $\mu m$ )	気孔率 (%)	強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	強度 (MPa) / ヤング 率 (GPa) 比
実施例 1	金属珪素結合	30	20 / 80	1450	10	45	20	17	1.17
実施例 2	金属珪素結合	30	30 / 70	1450	10	45	20	15	1.33
比較例 1	再結晶反応焼結	15	0 / 100	2300	10	45	40	38	1.05

[0042](Thermal-shock-resistance examination (water-quenching examination)) After dropping and quenching these samples from the inside of the electric furnace of prescribed temperature to underwater [ of a room temperature ], using as a sample the specimen cut down from each sintered compact of said Examples 1 and 2 and the comparative example 1, the intensity of each sample was measured by a four-point bending test. "Room temperature strength" and intensity of the sample after quenching were made into "residual intensity" for the intensity of the sample before heating in an electric furnace here, and the graph which plotted residual intensity / room temperature strength to temperature-gradient  $\Delta T$  [ of an electric furnace and water ] T (\*\*) was shown in drawing 1.

[0043]To intensity beginning to fall [ temperature-gradient  $\Delta T$  ] from not less than 300 \*\*, in Examples 1 and 2, it is distinct from not less than 400 \*\* that intensity begins to fall, and temperature-gradient  $\Delta T$  was able to check the thermal shock resistance which was excellent in this invention in the comparative example 1. When Example 1 was compared with Example 2, it was able to check that the Example 2 was smaller and the degree of strength reduction excelled [ direction ] in thermal shock resistance more as compared with Example 1.

[0044]

[Effect of the Invention]As explained above, since the honeycomb structured body of this invention has set the intensity and Young's modulus of the nature porous body of silicon carbide which constitute it as a predetermined ratio, it has the thermal shock resistance outstanding as compared with the case where it produces with the conventional recrystallizing method. Though the silicon carbide particles which are fireproof particles are included, since it can be made to sinter with comparatively low calcination temperature at the time of the manufacture, while holding down a manufacturing cost, the yield can also improve and it can provide cheaply. Since it has high thermal conductivity in addition to the outstanding thermal shock resistance, when it is used, for example for DPF, even if it burns the particulate deposited for filter regeneration, local generation of heat which damages a filter does not arise. Since it is a porous honeycomb structured body, it can be conveniently used also under high SV conditions as a filter, catalyst support, etc. for automobile exhaust purification.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

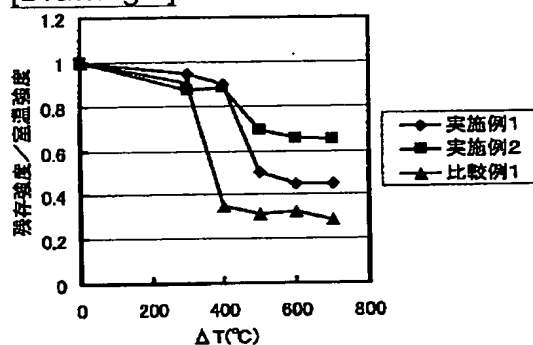
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-154876  
(P2002-154876A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 4 B 35/565		B 0 1 D 39/20	D 3 G 0 9 1
B 0 1 D 39/20		B 0 1 J 35/04	3 0 1 P 4 D 0 1 9
53/86	Z A B		3 0 1 N 4 D 0 4 8
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 2 8 B 3/20	K 4 G 0 0 1
		F 0 1 N 3/28	3 0 1 P 4 G 0 5 4
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-350847(P2000-350847)

(22) 出願日 平成12年11月17日 (2000. 11. 17)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町 2 番56号

(72) 発明者 市川 周一

愛知県名古屋市長瀬区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 富田 崇弘

愛知県名古屋市長瀬区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化珪素粒子のような耐火性粒子を含みながらも比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、高い強度と耐熱衝撃性を有し、目封じ等の処理により自動車排ガス浄化用のフィルターとして、あるいは触媒担体等として高S V条件下でも好適に使用できるハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 炭化珪素質多孔体よりなる、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体である。当該炭化珪素質多孔体の強度とヤング率が以下の関係を満たすことを特徴とする。

【数1】 強度 (MP a) / ヤング率 (GP a)  $\geq 1$  . 1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素質多孔体よりなる、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、前記炭化珪素質多孔体の強度とヤング率が以下の関係を満たすことを特徴とするハニカム構造体。

【数1】 強度(MPa)／ヤング率(GPa)  $\geq 1.1$

【請求項2】 前記炭化珪素質多孔体の強度とヤング率が以下の関係を満たす請求項1記載のハニカム構造体。

【数2】

強度(MPa)／ヤング率(GPa)  $\geq 1.25$

【請求項3】 前記炭化珪素質多孔体の強度とヤング率が以下の関係を満たす請求項1記載のハニカム構造体。

【数3】

強度(MPa)／ヤング率(GPa)  $\geq 1.3$

【請求項4】 炭化珪素質多孔体が、骨材となる炭化珪素粒子と、結合材となる金属珪素とを含む請求項1～3のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項5】 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土をハニカム形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成するハニカム構造体の製造方法において、前記金属珪素の添加量が、前記炭化珪素粒子原料と金属珪素との合計量に対して、15～40重量%の範囲であることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項6】 前記本焼成を、1400～1600℃の温度範囲で実施する請求項5記載のハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排ガス浄化用のフィルターや触媒担体等に使用されるハニカム構造体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン排ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルター、あるいは排ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、多孔質のハニカム構造体が広く使用されている。また、このようなハニカム構造体の構成材料として、炭化珪素(SiC)粒子のような耐火性粒子を使用することが知られている。

【0003】 具体的な関連技術として、例えば特開平6-182228号公報には、所定の比表面積と不純物含有量を有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600～2200℃の温度範囲で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている。

【0004】 一方、特開昭61-26550号公報には、易酸化性素材、又は易酸化性素材を含有する耐火組

成物にガラス化素材を添加し、結合材とともに混合、混練及び成形し、成形した成形体を非酸化雰囲気の中で焼成することを特徴とするガラス化素材含有耐火物の製造方法が、特開平8-165171号公報には、炭化珪素粉末に、有機バインダーと、粘土鉱物系、ガラス系、珪酸リチウム系の無機バインダーを添加して成形する炭化珪素成形体が、それぞれ開示されている。

【0005】 また、前記特開平6-182228号公報には、従来の多孔質炭化珪素質焼結体の製造方法として、骨材となる炭化珪素粒子にガラス質フラックス、あるいは粘土質などの結合材を加えて成形した後、その成形体を前記結合材が溶融する温度で焼き固めて製造する方法も紹介されている。

【0006】 更に、特公昭61-13845号公報及び特公昭61-13846号公報には、珪砂、陶磁器粉砕物、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 等の金属酸化物、炭化珪素、窒化物、硼化物あるいはその他の耐火性材料等よりなる所定粒度に整粒された耐火性粒子が、水ガラス、フリット、釉薬等の耐火性結合材で多孔質の有底筒状体形成された高温用セラミックフィルターについて、その好適な耐火性粒子平均径、耐火性粒子粒度分布、筒状体気孔率、筒状体平均細孔径、筒状体細孔容積、筒状体隔壁肉厚等が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 前記特開平6-182228号公報に示される、炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結形態(ネッキング)では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部(ネック部)に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られるが、炭化珪素を蒸発させるには、非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならぬために、焼成歩留が低下するという問題があった。

【0008】 更に、前記の方法によれば、高強度の多孔質体を得ることが可能である一方、材料である炭化珪素の物理特性に由来して、ヤング率が高い数値を示す多孔質体得られることになる。

【0009】 一般に、耐熱衝撃破壊抵抗係数(R)

は、下記式(1)にて示される。ここで、Sは破壊強度、 $\nu$ はポアソン比、Eはヤング率、 $\alpha$ は熱膨張係数である。 $\nu$ 及び $\alpha$ は、材料固有の数値であり、同じ材料であれば変化はほとんど認められない値である一方、S及びEについては、その材料の気孔率、微構造組織等により大きく変動する数値である。

$$R = S(1 - \nu) / E\alpha \cdots (1)$$

【0010】 上記式(1)において示されるように、耐熱衝撃性は強度に比例するが、ヤング率には反比例するため、特開平6-182228号公報に示される焼結体の製造方法では、ヤング率の値が高くなってしまうた

めに、高強度ではあっても、十分な耐熱衝撃性を有する焼結体を製造することができないといった問題があった。

【0011】 一方、特開昭61-26550号公報や特開平6-182228号公報に示される、原料炭化珪素粉末をガラス質で結合させる手法は、焼成温度としては1000～1400℃と低くて済むが、例えばこの手法で作製された焼結体をディーゼルエンジンから排出される排気ガス中に含まれるバティキュレート除去するためのディーゼルバティキュレートフィルター（DPF）の材料として用いる場合には、フィルター再生のため、フィルターに捕集され堆積したバティキュレートを燃焼させようとする、熱伝導率が小さいために局所的な発熱が生じるという問題点があった。

【0012】 更に、特公昭61-13845号公報及び特公昭61-13846号公報に示されるフィルターは、多孔質ではあるものの、隔壁が5～20mmと厚い有底筒状体であり、自動車排ガス浄化用フィルターのような高SV（空間速度）条件下には適用できなかった。

【0013】 本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、炭化珪素粒子のような耐火性粒子を含みながらも比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、高い強度と耐熱衝撃性を有し、目封じ等の処理により自動車排ガス浄化用のフィルターとして、あるいは触媒担体等として高SV条件下でも好適に使用できるハニカム構造体とその製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、炭化珪素質多孔体よりなる、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、前記炭化珪素質多孔体の強度とヤング率が以下の関係を満たすことを特徴とするハニカム構造体を提供される。

【数4】 強度（MPa）／ヤング率（GPa） $\geq 1.1$

【0015】 本発明においては、前記炭化珪素質多孔体の強度とヤング率が以下の関係を満たすことが好ましい。

【数5】

強度（MPa）／ヤング率（GPa） $\geq 1.25$

【0016】 更に、本発明においては、前記炭化珪素質多孔体の強度とヤング率が以下の関係を満たすことが好ましい。なお、本発明においては、炭化珪素質多孔体が、骨材となる炭化珪素粒子と、結合材となる金属珪素とを含むことが好ましい。

【数6】 強度（MPa）／ヤング率（GPa） $\geq 1.3$

【0017】 一方、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加し混合及び混練して得られた坯土をハニカム形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した

後、本焼成するハニカム構造体の製造方法において、前記金属珪素の添加量が、前記炭化珪素粒子原料と金属珪素との合計量に対して、15～40重量%の範囲であることを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0018】 なお、本発明においては、本焼成を1400～1600℃の温度範囲で実施することが好ましい。

【0019】

10 【発明の実施の形態】 本発明のハニカム構造体は、炭化珪素質多孔体により構成されており、その炭化珪素質多孔体の強度とヤング率が以下の関係を満たすように設定・作製されている。

【数7】 強度（MPa）／ヤング率（GPa） $\geq 1.1$

【0020】 前述したように、耐熱衝撃性はヤング率の値と反比例するために強度の値に比してヤング率の値を抑えることがハニカム構造体の耐熱衝撃性を向上するために重要である。上記数値が1.1未満である場合は、耐熱衝撃性が低く、例えばこの材料を、ディーゼルエンジンから排出される排気ガス中に含まれるバティキュレートを除去するためのディーゼルバティキュレートフィルター（DPF）として用いた場合には、フィルター再生のため、フィルターに捕集され堆積したバティキュレートを燃焼させようとする、フィルター内に生じる急激な温度差により、場合によっては破損する恐れがあるために好ましくない。本発明に係るハニカム構造体においては、それを構成する炭化珪素質多孔体の物性値である強度とヤング率の比が上記式の関係に設定されているために、優れた耐熱衝撃性を示す。

30 【0021】 また、炭化珪素質多孔体の強度とヤング率が以下の関係を満たすように設定すれば、更に良好な耐熱衝撃性が得られるために好ましい。

【数8】

強度（MPa）／ヤング率（GPa） $\geq 1.25$

【0022】 更に、炭化珪素質多孔体の強度とヤング率が以下の関係を満たすように設定すれば、十分な耐熱衝撃性が得られるために特に好ましい。

【数9】 強度（MPa）／ヤング率（GPa） $\geq 1.3$

40 【0023】 なお、炭化珪素質多孔体の強度とヤング率の関係は、当該ハニカム構造体を例えばDPF等として使用することを想定した場合、概ね下記式を満たすように設定すれば問題なく使用することができる。

【数10】

強度（MPa）／ヤング率（GPa） $\leq 4.0$

【0024】 上記式中の数値が4.0を超える場合は、耐熱衝撃性の観点からは望ましいが、ヤング率が低いことにより当該炭化珪素質多孔体によって構成されるハニカム構造体中に歪が生じる場合があり、長期間にわたって使用していく過程で徐々に歪が大きくなっていき、場合によっては破損に到る可能性があるために好ま



しくない。

【0025】 本発明のハニカム構造体は、これを構成する炭化珪素質多孔体が、骨材となる炭化珪素粒子とともに、それら炭化珪素粒子を結合するための結合材として金属珪素を含んでいることが好ましい。このことにより、その製造時において比較的低い焼結温度で焼結させることができ、特開平6-182227号公報に示されるような、非常に高い温度で焼成をすることなく優れた耐熱衝撃性を有するハニカム構造体とすることができる。したがって、製造コストを抑えるとともに歩留まりを向上させることが可能である。

【0026】 また、炭化珪素粒子の結合に金属珪素を利用したことにより、耐火性粒子の結合にガラス質を利用した従来の構造体に比して高い熱伝導率を有するので、例えばDPFに使用した場合において、フィルター再生のために堆積したバティキュレートを燃焼させても、フィルターを損傷させるような局所的な発熱が生じない。更に、本発明は、特公昭61-13845号公報や特公昭61-13846号公報に示されるような厚壁の有底筒状体ではなく、多孔質のハニカム構造体であるので、自動車排ガス浄化用のフィルターや触媒担体等として高SV条件下で使用できる。

【0027】 次に、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。本発明のハニカム構造体を製造するにあたっては、まず、耐火性粒子原料に金属珪素と有機バインダーとを添加し、常法により混合及び混練して成形用の坯土を得る。

【0028】 ここで、製造するハニカム構造体を蓄積バティキュレートの燃焼処理時にしばしば高温に晒されるDPF等に用いることを想定し、本発明において使用する耐火性粒子としては、耐熱性等の観点から炭化珪素粒子を用いる。その他、使用に好適な耐火性粒子の種類としては、酸化物系では $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、炭化物系では $SiC$ 、窒化物系では $Si_3N_4$ 、 $AlN$ 、その他ムライト等を挙げることができる。なお、炭化珪素をはじめとする耐火性粒子や金属珪素に用いる原料には、Fe、Al、Caなどの微量の不純物を含有するケースがあるが、そのまま使用してもよく、薬品洗浄などの化学的な処理を施して精製したものをを用いてもよい。

【0029】 なお、強度とヤング率が上記好ましい比率である炭化珪素質多孔体を得るためには、例えば金属等のようにヤング率の小さい材料を結合材として用いる手法を挙げることができる。中でも本発明のハニカム構造体、及びその製造方法において使用する金属珪素は耐熱性、耐食性、取り扱いの容易さ等からみて優れた結合材である。しかしながら、上記した強度とヤング率の比率は、炭化珪素質多孔体の微構造組織と強い相関を有するため、単に金属珪素を用いればよいわけではなく、材料の粒子径、組成、及び焼成温度等から決まる微構造組織を最適化する必要がある。

【0030】 ここで、金属珪素は焼成中に溶けて炭化珪素粒子の表面を濡らし、粒子同士を結合する役割を担う。本発明のハニカム構造体の製造方法における金属珪素の適切な添加量は、炭化珪素粒子の粒径や形状によっても変わるが、炭化珪素粒子と金属珪素の合計量に対して15~40重量%の範囲内とすることが必要であり、15~35重量%の範囲内とすることが好ましく、18~32重量%の範囲内とすることが更に好ましい。金属珪素の添加量が15重量%未満である場合は、金属珪素を使用することによるヤング率低減の効果が十分に現れなくなるために好ましくない。また、40重量%を超える場合には、組織の緻密化によりヤング率の値が大きくなってしまいうために好ましくない。

【0031】 得られた坯土を、押出成形法等により所望のハニカム形状に成形する。次いで、得られた成形体を仮焼して成形体中に含まれる有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行う。仮焼は、金属珪素が溶融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、150~700℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度域で昇温速度を50℃/h以下に遅くして仮焼してもよい。

【0032】 所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、更に複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしてもよく、更に複数区間の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい。

【0033】 仮焼の雰囲気については、酸化雰囲気でもよいが、成形体中に有機バインダーが多く含まれる場合には、仮焼中にそれ等が酸素で激しく燃焼して成形体温度を急激に上昇せしめることがあるため、 $N_2$ 、Ar等の不活性雰囲気で行うことによって、成形体の異常昇温を抑制することも好ましい手法である。この異常昇温の抑制は、熱膨張係数の大きい（熱衝撃に弱い）原料を用いた場合に重要な制御である。有機バインダーを、例えば主原料に対して20重量%（外配）以上添加した場合には、前記不活性雰囲気で仮焼するのが好ましい。また、耐火性粒子が $SiC$ 粒子ほか、高温での酸化が懸念されるものである場合にも、少なくとも酸化が始まる温度以上では、前記のような不活性雰囲気で仮焼を行うことによって、成形体の酸化を抑制することが好ましい。

【0034】 仮焼とそれに続く本焼成は、同一のあるいは別個の炉にて、別工程として行ってもよく、また、同一炉での連続工程としてもよい。仮焼と本焼成を異なる雰囲気にて実施する場合には前者も好ましい手法であるが、総焼成時間、炉の運転コスト等の見地からは後者の手法も好ましい。

【0035】 耐火性粒子が金属珪素で結合された組織を得るためには、金属珪素が軟化する必要がある。本発明に係るハニカム構造体の製造方法においては、本焼成の実施温度範囲が1400～1600℃であることが好ましい。更に最適な焼成温度は微構造や特性値から決定されるが、1450～1600℃であることが更に好ましく、1450～1550℃であることが特に好ましい。本焼成の実施温度が1400℃未満である場合には、金属珪素の融点は1410℃であるために多孔質組織とすることができないために好ましくない。また、1600℃を超える温度では微構造組織が変化してしまい、金属珪素を使用することによるヤング率低減の効果が十分に現れなくなるために好ましくない。

【0036】 なお、前記の特開平6-182228号公報に示される再結晶法を用いた製造方法は、炭化珪素粒子同士で結合するために高い熱伝導率の焼結体を得られるが、先に述べたように蒸発凝縮という機構で焼結するので、炭化珪素を蒸発させるために、本発明の製造方法よりも高い焼成温度を必要とし、実用上使用可能な炭化珪素焼結体を得るためには少なくとも1800℃以上、通常は2000℃以上の高温で焼成する必要がある。

【0037】 本焼成の雰囲気については、耐火性粒子の種類によって選択することが好ましい。本発明においては耐火性粒子として炭化珪素粒子を使用しているために、高温での酸化が懸念される。したがって、少なくとも酸化が始まる温度以上の温度域においては、 $N_2$ 、 $Ar$ 等の非酸化雰囲気とすることが好ましい。

【0038】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

\*

	プロセス	SiC粒径 ( $\mu m$ )	組成Si/SiC比 (wt%)	焼成温度 ( $^{\circ}C$ )	平均細孔径 ( $\mu m$ )	気孔率 (%)	強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	強度(MPa)/ヤング率(GPa)比
実施例1	金属珪素結合	30	20/80	1450	10	45	20	17	1.17
実施例2	金属珪素結合	30	30/70	1450	10	45	20	15	1.33
比較例1	再結晶反応焼結	15	0/100	2300	10	45	40	38	1.05

【0042】 (耐熱衝撃性試験(水中急冷試験)) 前記実施例1、2、比較例1の各焼結体から切り出した試験片を試料として用い、これらの試料を所定温度の電気炉内から室温の水中に投下して急冷した後、各試料の強度を4点曲げ強度試験により測定した。ここで、電気炉における加熱前の試料の強度を「室温強度」、急冷後の試料の強度を「残存強度」とし、電気炉と水の温度差 $\Delta T$ ( $^{\circ}C$ )に対して残存強度/室温強度をプロットしたグラフを図1に示した。

【0043】 比較例1においては、温度差 $\Delta T$ が300℃以上から強度が低下し始めるのに対し、実施例1、2においては、温度差 $\Delta T$ が400℃以上から強度が低

\*【0039】 (実施例1、2) 表1に示すような平均粒径を有するSiC原料粉末と、平均粒径4 $\mu m$ の金属Si粉末とを、同表に示す組成となるように配合し、この粉末100重量部に対して、有機バインダーとしてメチルセルロース6重量部、界面活性剤2.5重量部、及び水24重量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坏土を得た。得られた坏土を、押出成形機にて外径45mm、長さ120mm、隔壁厚さ0.43mm、セル密度100セル/平方インチ(16セル/ $cm^2$ )のハニカム形状に成形した。このハニカム成形体を酸化雰囲気において550℃で3時間、脱脂のための仮焼を行った後、非酸化雰囲気において表1に示す焼成温度にて2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した(実施例1、2)。この焼結体のそれぞれから試験片を切り出し、水銀ポロシメーターにて平均細孔径と気孔率を測定した。更に、材料試験機を用いて、4点曲げ強度試験により強度を、静的弾性率試験法により、荷重と変位量の関係からヤング率を測定・算出し、結果を表1に示した。また、X線回折にて結晶相を同定したところ、SiC及びSiからなっていることが確認された。

【0040】 (比較例1) 原材料として金属Si粉末を使用しないこと以外は、前記実施例1、2と同様の操作、及び表1に示す再結晶法の条件にて多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した(比較例1)。更に、同じく前記実施例1、2と同様の操作にて各物性値を測定・算出し、結果を表1に示した。また、X線回折にて結晶相を同定したところ、SiCのみからなっていることが確認された。

【0041】

【表1】

下し始めることが明らかであり、本発明の優れた耐熱衝撃性を確認することができた。更に、実施例1と実施例2を比較すると、実施例2の方が実施例1に比して強度低下の度合いが小さく、より耐熱衝撃性に優れていることを確認することができた。

【0044】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のハニカム構造体は、それを構成する炭化珪素質多孔体の強度とヤング率を所定の比率に設定しているために、従来の再結晶法により作製した場合に比して優れた耐熱衝撃性を有している。更に、耐火性粒子である炭化珪素粒子を含みながらも、その製造時において比較的低い焼成温度で

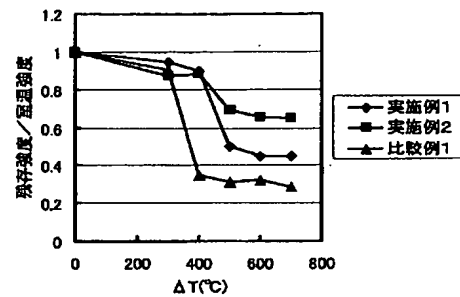
焼結させることができるので、製造コストを抑えらるとともに歩留まりも向上し、安価に提供することができる。また、優れた耐熱衝撃性に加え、高い熱伝導率を有しているため、例えばDPFに使用した場合において、フィルター再生のために堆積したバティキュレートを燃焼させてもフィルターを損傷させるような局所的な発熱が生\*

じない。更に、多孔質のハニカム構造体であるので、自動車排ガス浄化用のフィルターや触媒担体等として高SV条件下でも好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 電気炉と水の温度差 $\Delta T$  (°C) に対して残存強度/室温強度をプロットしたグラフである。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 2 8 B 3/20		C 0 4 B 35/56	1 0 1 S 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	Z A B C
		C 0 4 B 35/56	1 0 1 A
			1 0 1 Z
(72)発明者 川崎 真司		F ターム (参考)	3G091 AA02 AB01 AB13 BA01 BA39
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日			GA06 GA07 GA20 GB01X
本碍子株式会社内			GB10X GB13X GB16X GB17X
(72)発明者 阪井 博明			GB19X
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号 日			4D019 AA01 BA01 BA05 BB06 BC20
本碍子株式会社内			BD01 CA01 CB04 CB06
			4D048 BA06X BA45X BB02 CC41
			4G001 BA22 BA62 BB22 BB62 BC13
			BC17 BC26 BC52 BD13 BD36
			BE31 BE33
			4G054 AA06 AB09 AC00 BD00
			4G069 AA01 AA08 DA05 EA19 ED03
			FB67